

6



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 10 615 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 F 4/69**  
C 08 F 10/00

⑲ Aktenzeichen: 197 10 615.3  
⑳ Anmeldetag: 14. 3. 97  
㉓ Offenlegungstag: 17. 9. 98

DE 197 10 615 A 1

⑦① Anmelder:  
Studiengesellschaft Kohle mbH, 45481 Mülheim,  
DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln

⑦② Erfinder:  
Döhning, Arno, 45470 Mülheim, DE; Göhre, Jan,  
45470 Mülheim, DE; Weber, Jan Christoph, 45470  
Mülheim, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:  
EP 07 42 046 A2  
Chemical Abstracts:  
Vol. 126, 1997, Ref. 251211;  
Vol. 126, No. 4, 1997, Ref. 47320q;

BEST AVAILABLE COPY

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Organochrom-Verbindungen enthaltende Katalysatoren und ihre Verwendung in der Alkenpolymerisation  
⑤⑦ Neue Donorligand-substituierte  $\eta^5$ -Organyl-Chrom-Komplexe, die in Mischung mit Lewis-Säuren wie Methylaluminooxan hochaktive Polymerisationskatalysatoren für  $\alpha$ -Alkene und deren Gemische sowie für Mischungen aus  $\alpha$ -Alkenen und ungesättigten Alkenen mit gespannter Doppelbindung bilden.

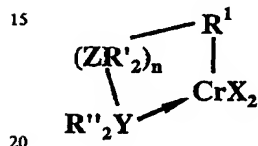
DE 197 10 615 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Klasse von Organochrom-Katalysatoren, die durch Reaktion von Donorligand-substituierten  $\eta^5$ -Organyl-Chrom-Komplexen mit Lewis-Säuren gebildet werden, und die eine hohe katalytische Aktivität bei der Polymerisation und Copolymerisation von Alkenen aufweisen.

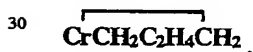
Es ist bekannt, daß Übergangsmetallverbindungen mit Amido-substituierten Cyclopentadienylliganden, vor allem mit Ti (z. B. IX), in Anwesenheit von Methylaluminoxan (MAO) die Alkenpolymerisation katalysieren [K.B. Sinclair und R.B. Wilson, Chem. Ind. 857 (1994); Dow Chemicals, Eur. Pat. 416,815 (1991); Exxon Chemicals, Eur. Pat. 420,436 (1991)], jedoch wurde über entsprechende Systeme mit einem Donorligand der 15. Gruppe (N, P, As, Sb, Bi) des Periodensystems als Substituent bisher noch nicht berichtet.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Organochrom-Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Gegenwart von Lewis-Säuren wie Organylverbindungen des Bors oder Aluminiums, wie z. B. Methylaluminoxan, zur Polymerisation und Copolymerisation von Alkenen eingesetzt werden können,



## I

wobei  $\text{R}^1$  ein delokalisiertes  $\eta^5$ -koordiniertes  $\pi$ -System wie Cyclopentadienyl, Indenyl, Fluorenyl enthält, wobei X ein elektronegatives Atom oder Gruppe, wie Halogenid oder Amid, oder eine Organylgruppe, wie Alkyl oder Aryl, oder  $\text{CrX}_2$  ein metallacyclisches Fragment, wie



ist;

wobei Y ein Donoratom der 15. Gruppe (N, P, As, Sb, Bi) des Periodensystems ist,

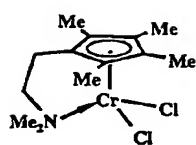
wobei Z ein Atom der 14. Gruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb) des Periodensystems ist;

wobei  $\text{R}'$  H, Alkyl- oder Organylgruppen ist,

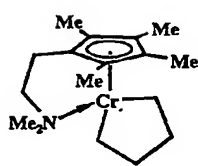
wobei  $\text{R}''$  H, Alkyl- oder Organylgruppen, ist,

und  $n \geq 1$  ist.

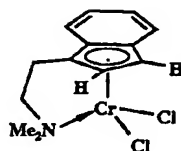
Exemplarische Beispiele sind die Verbindungen (II)–(VIII); in Tabelle 1 sind die Substituenten  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$  sowie X, Y und Z definiert (Cy steht für cyclohexyl). Die Molekülstruktur der neuen Verbindung VI wurde röntgenographisch bestimmt und in Abb. 1 dargestellt.



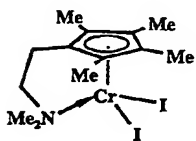
II



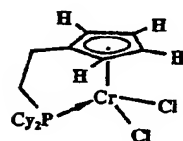
III



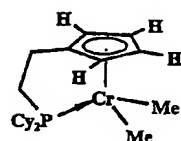
IV



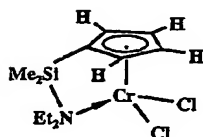
V



VI



VII



VIII

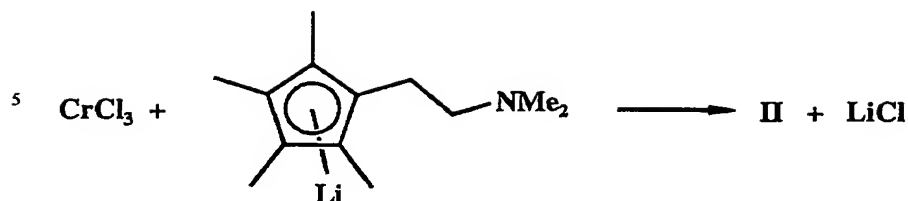
Tabelle 1

Typische Organochrom-Verbindungen

Verbindung Nr.	X	Y	Z	n	R <sup>1</sup>	R'	R''
II	Cl	N	C	2	C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	H	Me
III	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>a</sup>	N	C	2	C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	H	Me
IV	Cl	N	C	2	Indenyl	H	Me
V	I	N	C	2	C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	H	Me
VI	Cl	P	C	2	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	H	Cyclohexyl
VII	Me	P	C	2	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	H	Cyclohexyl
VIII	Cl	N	Si	1	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	Me	Et



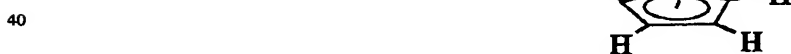
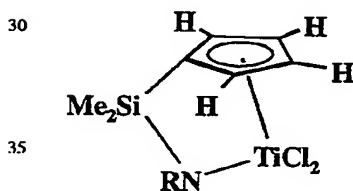
Die Organochrom-Verbindungen werden in hoher Ausbeute durch Reaktion eines Cr-Trihalogenids mit einem Metallsalz des entsprechenden Donorligand-substituierten  $\eta^5$ -Organyl-Derivates erhalten, z. B.



10 wobei die resultierenden Cr-Dihalogenid-Derivate als Ausgangsverbindungen für die Herstellung weiterer Beispiele eingesetzt werden können, z. B.



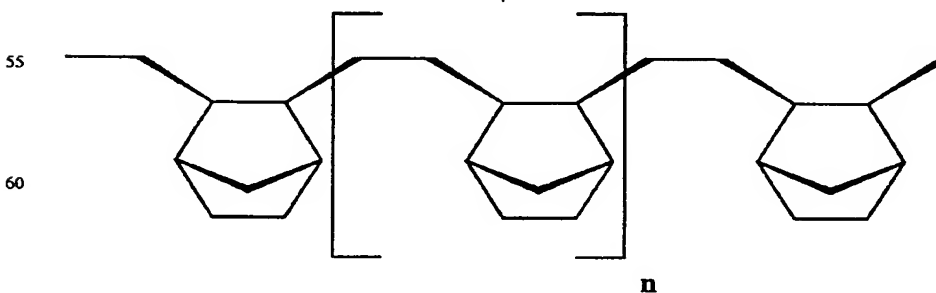
25 Aktivierung dieser Verbindungen mit Lewis-Säuren führt zu hochaktiven Katalysatoren für die Alkenpolymerisation und -copolymerisation. Als Alkene werden  $\alpha$ -Alkene bevorzugt, während bei der Copolymerisation mit gespannten Alkenen Ethen bevorzugt wird. Beispiele 8-13 befassen sich mit Ethen, Beispiele 14 und 15 mit Propen und Beispiel 16 mit der Copolymerisation. Die Reaktion kann in aromatischen Lösungsmitteln (Toluol) oder gesättigten Kohlenwasserstoffen (n-Heptan), bei Raumtemperatur (20–30°C) und geringen Drücken (2 bar) durchgeführt werden. Die volle katalytische Aktivität wird überraschenderweise bereits bei einem molaren Verhältnis Al : Cr von 45–300 : 1 erreicht. Im Vergleich dazu benötigten das System auf Ti-Basis IX und die Zr-haltigen ansa-Metallocene, z. B. X [M. Aulbach und F. Küber, Chem. unser. Zeit 28, 197 (1994)], Al : Metall-Verhältnisse von ca.  $10^4$  : 1.



IX

X

45 Die neuen Cr-Verbindungen, besonders bevorzugt die Verbindung VII, katalysieren in Gegenwart von MAO die Polymerisation von Ethen zu hochlinearem Polyethylen, das eine bimodale Molekulargewichtsverteilung aufweist (Tabelle 3). Des weiteren lassen sich auch homologe Alkene wie Propen polymerisieren (ataktisches Polypropylen) sowie beispielsweise Ethen mit Norbornen copolymerisieren. Im letztgenannten Fall entsteht ein nahezu rein alternierendes Copolymer (XI), das laut  $^{13}\text{C}$ -NMR 43% Norbornen und 57% Ethen enthält und am bicyclischen Ring ausschließlich exokonfiguriert ist.



XI

# DE 197 10 615 A 1

## Beispiele

### Beispiel 1

#### Darstellung von $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CrCl}_2$ (II)

5

$\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4\text{Li}$  (1.25 g, 6.3 mmol) in THF (20 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von  $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$  (2.36 g, 6.3 mmol) in THF (50 ml) getropft. Die entstandene blaue Lösung wurde weitere 15 h gerührt und anschließend im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit siedendem Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt fiel das Produkt bei  $-70^\circ\text{C}$  in Form dunkelblauer Nadeln aus. Ausbeute: 1.70 g (86% der Theorie). Analytische Daten: ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{CrN}$ : C 49.5, H 7.0, Cr 16.5, Cl 22.5, N 4.4 %; gef. C 49.5, H 6.9, Cr 16.5, Cl 22.6, N 4.4%. MS (100°C): m/e 314 (6%,  $\text{M}^+$ ), 278 (10%).

10

### Beispiel 2

15

#### Darstellung von $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CrCH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2$ (III)

Zu einer Lösung von IV (1.43 g, 4.5 mmol) in THF (50 ml) wurde bei  $-20^\circ\text{C}$  in Diethylether gelöstes 1,4-Dilithiumbutan (16.0 ml einer 0.32 molaren Lsg., 5.1 mmol), mit THF (20 ml) verdünnt, getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h bei  $-10^\circ\text{C}$  gerührt und die entstandene grüne Lösung im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde bei  $0^\circ\text{C}$  mit Pentan extrahiert. Aus dem auf 20 ml eingeeengten Extrakt fiel das Produkt bei  $-70^\circ\text{C}$  in Form dunkelgrüner Nadeln aus. Ausbeute: 1.04 g (77% der Theorie). Die Verbindung ist bei Raumtemperatur stabil. Analytische Daten: ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{CrN}$ : C 68.0, H 10.1, Cr 17.3, N 4.7%; gef.: C 67.9, H 10.0, Cr 17.4, N 4.6%. MS (50°C): m/e 272 (21%),  $\text{M}^+$ - $\text{C}_2\text{H}_4$ , 244 (100%).

20

25

### Beispiel 3

#### Darstellung von $(1\text{-Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{indenyl})\text{CrCl}_2$ (IV)

30

$1\text{-Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{indenylK}$  (3.88 g, 17.2 mmol) in THF (50 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von  $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$  (6.45 g, 17.1 mmol) in THF (100 ml) getropft. Die entstandene grünblaue Lösung wurde weitere 17 h gerührt und anschließend im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit siedendem Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt fiel das Produkt bei  $-70^\circ\text{C}$  in Form dunkelgrüner Nadeln aus. Ausbeute: 3.86 g (73% der Theorie). Analytische Daten: ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CrN}$ : C 50.5, H 5.3, Cr 16.8, Cl 22.9, N 4.5 %; gef. C 50.6, H 5.3, Cr 16.7, Cl 22.9, N 4.5%. MS (100°C): m/e 308 (10%,  $\text{M}^+$ ), 122 (9%).

35

### Beispiel 4

#### Darstellung von $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CrI}_2$ (V)

40

$(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CrCl}_2$  (II, 1.23 g, 3.9 mmol) in THF (100 ml) wurde bei  $45^\circ\text{C}$  mit KI (3.1 g, 18.7 mmol) 72 h gerührt. Die Lösung wurde eingengt und die Verbindung aus Heptan/Toluol (1 : 9) umkristallisiert. Aus dem Extrakt fiel das Produkt in Form hellblauer Nadeln aus. Ausbeute: 1.52 g (83% der Theorie). Analytische Daten: ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{CrI}_2\text{N}$ : C 31.4, H 4.5, Cr 10.9, I 51.0, N 2.8%; gef. C 30.9, H 4.8, Cr 11.6, I 49.1, N 3.2%. MS (100°C): m/e 498 ( $\text{M}^+$ ), 371 ( $\text{M}^+-1$ ).

45

### Beispiel 5.

50

#### Darstellung von $(\text{Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4)\text{CrCl}_2$ (VI)

Zu einer Lösung von  $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$  (2.6 g, 6.7 mmol) in THF (50 ml) wurden  $\text{LiPCy}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4$  (2.8 g 6.7 mmol) in THF (20 ml) bei Raumtemperatur gegeben und 5 min gerührt. Die entstandene blaue Lösung wurde eingengt und aus siedendem Aceton umkristallisiert. Ausbeute: Blaue Nadeln, 82% der Theorie. Analytische Daten: ber. C 55.4, H 7.3, Cl 17.2, Cr 12.6, P 7.5, gef. C 55.2, H 7.3, Cl 17.1, Cr 12.7, P 7.7, Kristallstruktur: Abb. 1

55

### Beispiel 6

60

#### Darstellung von $(\text{Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4)\text{CrMe}_2$ (VII)

Zu einer Lösung von  $(\text{Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4)\text{CrCl}_2$  (VI, 1.1 g, 2.6 mmol) in THF (50 ml) wurden bei  $-20^\circ\text{C}$  Methyllithium (5.2 mmol in Diethylether) in THF (20 ml) verdünnt innerhalb von 2 h zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 15 h bei  $10^\circ\text{C}$  gerührt. Dabei verfärbte sich die Lösung von violett nach Dunkelgrün. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei  $10^\circ\text{C}$  wurde der Rückstand bei  $30^\circ\text{C}$  mit Pentan extrahiert. Aus dem Extrakt fiel die Verbindung bei  $-30^\circ\text{C}$  in Form dunkelgrüner Nadeln aus. Ausbeute: 40% der Theorie. Analytische Daten: MS (EI, 70eV): 371 ( $\text{M}^+$ ), 338.

65

## Beispiel 7

Darstellung von  $(Et_2NSiMe_2C_5H_4)CrCl_2$  (VIII)

- 5 Eine Lösung von  $LiEt_2NSiMe_2C_5H_4$  (3.5 g 17.2 mmol) in Toluol (50 ml) wurde bei 20°C zu einer Suspension von  $Cr(THF)_3Cl_3$  (6.6 g 17.5 mmol) in THF (100 ml) gegeben, wobei eine tiefblaue Lösung entstand. Nach 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel abkondensiert und der ölige Rückstand mit Pentan (200 ml) extrahiert. Die Verbindung fiel in Form schwarzer Kristalle aus. Ausbeute: 3.1 g (56% der Theorie).  
Analytische Daten: Kristallstruktur; die Verbindung ist dimer.

10

## Katalytische Alkenpolymerisation

- Im folgenden werden Beispiele für die Polymerisation von Ethen (8–13), von Propen (14, 15) und für die Copolymerisation von Ethen mit Norbornen (16) aufgeführt. Für die Versuche 8–10, 12, 13 wurde ein Glasautoklav, ausgestattet mit einem Glasflügelrührer, bei einer Rührerdrehzahl von 1200 U/min verwendet. Der Versuch 4 wurde bei ca. 50 bar in einem Stahlautoklaven durchgeführt, der ebenfalls einen Flügelrührer besaß. Für die Versuche 14–16 wurde ein einfacher Stahlautoklav mit Magnetrührern eingesetzt.

20

## Die Ethenpolymerisation

## Beispiele 8–13

- Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt, und die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Polyethylens sind in Tabelle 3 aufgeführt. Bemerkenswert ist die hohe Aktivität der Cr-Katalysatoren, das geringe MAO : Cr-Verhältnis und die hohe Linearität des Polyethylens.

25

## Die Propenpolymerisation

## Beispiel 14

30

Katalysator,  $(Me_2NC_2H_4C_5Me_4)CrCl_2$  (II), 0.0033 mmol; Cokatalysator, MAO; Al : Cr, 100 : 1; Lösungsmittel, Toluol; Temp., 23/33°C; t, 60 min; p, 9 bar; Polymer, 2.91 g; TON/h, 20.996; katalytische Aktivität [kg PP/mol Cr · h], 882.

## Beispiel 15

35

Katalysator,  $(Me_2NC_2H_4C_5Me_4)CrCl_2$  (II), 0.0031 mmol; Cokatalysator, MAO; Al : Cr, 100 : 1; Lösungsmittel, n-Heptan; Temp., 23/35°C; t, 60 min; p, 9 bar; Polymer, 4.53 g; TON/h 34.793; katalytische Aktivität [kg PP/mol Cr · h], 1.461.

- In beiden Fällen entsteht ein viskoses Polymer, das in Diethylether und Chloroform vollständig löslich ist. Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum bestätigt die ataktische Konformation des Polypropylens.

40

## Beispiel 16

## Die Copolymerisation von Ethen mit Norbornen

45



- 0.0017 mmol; Cokatalysator MAO; Al : Cr = 2000 : 1; Temp., 40–80°C; t, 12 min, p, 21 bar ( $C_2H_4$ ); Polymer: 44.6 g; katalytische Aktivität [kg Polymer/mol Cr · h], 131. 177. Anhand der Signalintensitäten im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (1,2,4-Trichlorbenzol/CHD<sub>2</sub>CHD<sub>2</sub>, 395 K) zeigt sich, daß ein alternierendes Polymer gebildet wurde, das 43% Norbornen und 57% Ethen enthält. Glasktemperatur: 131°C.

55

60

65

# DE 197 10 615 A 1

Tabelle 2

Die Cr-katalysierte Ethenpolymerisation

Beispiele	8	9	10	11	12	13
Cr-Verbindung	II	III	IV	V	VII	VIII
Lösungsmittel	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol
Temp. (°C)	25-33	25-41	28-42	19-67	27-69	26-29
p (bar)	2	2	2	50-44	2	2
t (min)	18	7	13	60	7	47
Polyethylen (g)	5.2	5.8	18.8	4.4	25.6	12.2
TON/h	206.349	538.033	416.552	43.221	700.037	11.678
Aktivität (kg PE/mol [Cr]·h)	5.778	15.065	11.718	1.212	19.763	328

Cokatalysator MAO, Lösungsmittel Toluol, Al : Cr = 100 : 1

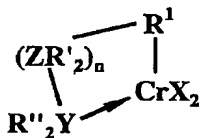
Tabelle 3

Physikalische Eigenschaften des Polyethylens

Beispiel	Krist. (%)	T <sub>m</sub> (°C)	Struktur	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>
8	71	127	linear	2.9 x 10 <sup>5</sup>	5.0
9	66	126	linear	2.2 x 10 <sup>5</sup>	3.9
10	74	-	linear	-	-

## Patentansprüche

1. Polymerisationskatalysator, enthaltend mindestens eine Organochrom-Verbindung der allgemeinen Formel I



I

wobei

R<sup>1</sup> ein delokalisiertes η<sup>5</sup>-koordiniertes π-System enthält,

X ein elektronegatives Atom, Halogen, Amid, Organylgruppen oder CrX<sub>2</sub> ein metallacyclisches Fragment,

Y ein Donoratom der 15. Gruppe (N, P, As, Sb, Bi) des Periodensystems,

Z ein Atom der 14. Gruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb) des Periodensystems;

R' H, Alkyl- oder Organylgruppen,

R'' H, Alkyl- oder Organylgruppen,

und n ≥ 1 ist,

ausgenommen Organochromverbindungen, in denen gleichzeitig

# DE 197 10 615 A 1

$R^1$  = Cyclopentadienyl oder = Indenyl

und

$Y = N$

und

$Z = C$

und

$R' = H$

und

$R'' = Methyl$

und

$X = Cl$  oder  $CrX_2 = \overline{CrCH_2C_2H_4CH_2}$ ,

und

$n = 2$  sind.

2. Polymerisationskatalysator nach Anspruch 1, wobei die Organochromverbindungen mit Lewis-Säuren gemischt werden.

3. Polymerisationskatalysator nach Anspruch 2, wobei die Lewis-Säure Methylaluminoxan ist.

4. Polymerisationskatalysator nach Anspruch 1, wobei das Molverhältnis von Al : Cr im Katalysator zwischen 40–500 liegt.

5. Polymerisationskatalysator nach Ansprüchen 1–4, wobei das delokalisierte  $\eta^5$ -koordiniertes  $\pi$ -System Cyclopentadienyl oder Indenyl ist.

6. Polymerisationskatalysator nach Anspruch 1, wobei  $R^1 = \eta^5-C_5H_4$ ,  $X = CH_3$ ,  $Y = P$  und  $Z = C$  ist.

7. Verfahren zur Polymerisation von  $\alpha$ -Alkenen durch Einwirken eines Polymerisationskatalysators nach einem oder mehreren der Ansprüche 1–6 auf  $\alpha$ -Alkene.

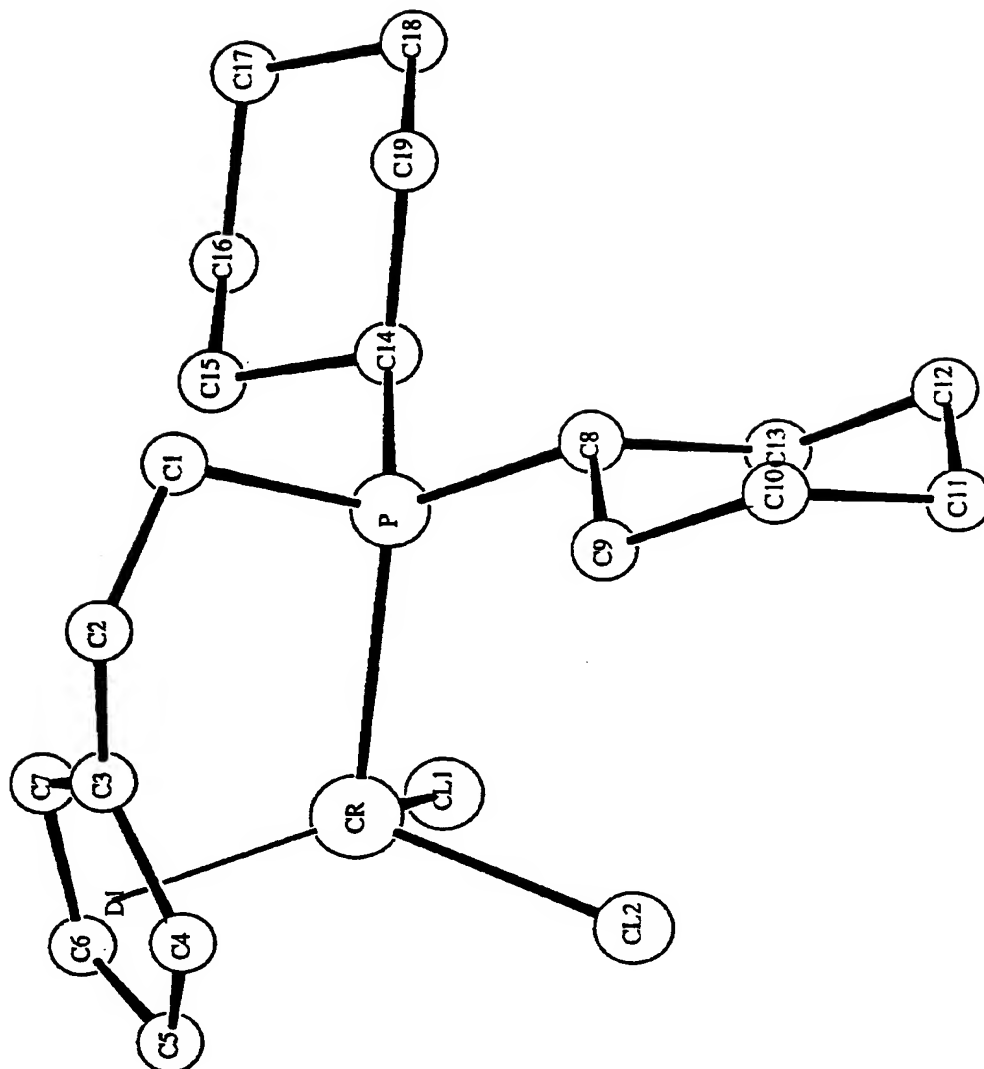
8. Verfahren zur Copolymerisation von Alkenen durch Einwirken eines Polymerisationskatalysators nach einem oder mehreren der Ansprüche 1–6 auf eine Mischung von Alkenen und ungesättigten Alkenen mit gespannter Doppelbindung.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Polymerisationskatalysator auf eine Mischung von Ethylen und ein Alken mit gespannter Doppelbindung einwirkt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



### Abbildung 1



2549.CDR